第23講

1　固体の溶解平衡

(3)　溶解度積（難溶性物質）

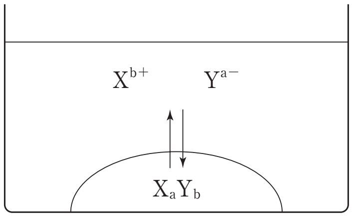
(i)　溶解度積

X_aY_b(固) $\rightleftarrows$ aX^{b+} ＋ bY^{a-} において

$$K=\frac{[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b}{[X_aY_b(固)]}$$

固体の濃度は一定なので，

$$K[X_aY_b(固)]=\underset{溶解度積}{K_{sp}}=[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b$$



※沈殿の有無判定

溶液中のX^{b+}とY^{a-}の濃度の積を溶解度積K_{sp}と比較する。

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b < K_{sp}$ …… 沈殿なし

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b = K_{sp}$ …… 飽和溶液（沈殿が生じる瞬間）

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b > K_{sp}$ …… 沈殿あり（沈殿＋飽和溶液）

(ii)　難溶性の塩（沈殿）

沈殿しない

・NH_4^+，アルカリ金属イオン

・強酸由来の陰イオン

NO_3^-

SO_4^{2-}（アルカリ土類金属イオン，Pb^{2+}は沈殿）

Cl^-（Pb^{2+}，Ag^+，Hg_2^{2+}は沈殿）

沈殿する

・OH^-，O^{2-}（アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンは溶解）

・弱酸由来の多価の陰イオン

CO_3^{2-}，$C_2O_4^{2-}$，SO_3^{2-}（NH_4^+，アルカリ金属イオンは溶解）

S^{2-}（イオン化傾向Al以上は溶解）

※いずれも強酸性にすると溶解（S^{2-}→イオン化傾向Sn以下は不溶）

例　塩化銅（Ⅱ）水溶液に硫化水素を吸収させる

　　塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加える

第23講　演習問題

3　次の文の［　　］に入れる整数値を，必要なら四捨五入して求め，記入しなさい。なお，原子量はH＝1，O＝16とする。

一般に，固体の溶解度は，ある温度で溶媒100gに溶かすことのできる最大限の溶質の質量(g)で表される。ただし，結晶水を含む化合物が水に溶ける場合には，結晶水を含まない溶質の質量(g)で表される。

図1に化合物A，BおよびCの無水塩の水への溶解度曲線を示す。なお，水溶液から析出するときには，AおよびCは無水塩として析出し，Bは五水和物(B・5H_2O)として析出する。また，Bの式量は180である。

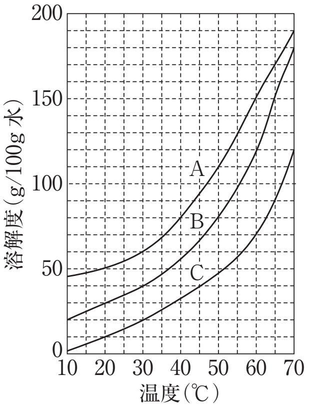


図1　化合物A,B,Cの溶解度曲線

Bの五水和物180gを溶かした50℃の水溶液が320gある。この水溶液のBの質量パーセント濃度は［ 1 ］%である。この水溶液を30℃まで冷却すると，Bの五水和物が［ 2 ］g析出する。

A80gとC20gを溶かした60℃の混合水溶液が200gある。この水溶液を20℃まで徐々に冷却するとき，得られる析出物(AとCの混合物)に含まれるAの質量パーセントは［ 3 ］%である。この冷却過程でAは［ 4 ］℃で析出し始め，Cは［ 5 ］℃で析出し始める。なお，溶解度は共存する他の溶質の影響を受けないものとする。

4　次の文を読み，以下の問１から問６に答えよ。

0.20 mol/L の $AgNO_3$，$Cu(NO_3)_2$，$Zn(NO_3)_2$ の３種類の水溶液を用意した。これらの水溶液をそれぞれ1.0 mLずつ別々の試験管にとり，それらに0.20 mol/Lの塩酸1.0 mLを加え，よく振り混ぜたところ，$AgNO_3$ の入った試験管にのみ沈殿が見られた。このとき，沈殿した固体の AgCl と水に溶けて電離した Ag^+ と Cl^- との間に，①式のような溶解平衡が成り立っている。

$$AgCl(固) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \quad \cdots\cdots ①$$

電離した Ag^+ と Cl^- のモル濃度をそれぞれ $[Ag^+]$ と $[Cl^-]$ で表すと，その平衡定数 K_{AgCl} は②式で表され，このような K_{AgCl} のような定数を［ア］という。

$$K_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] \quad \cdots\cdots ②$$

この(a)K_{AgCl} の値は温度が一定であれば常に一定に保たれているので，(b)このAgClの沈殿が入った試験管に過剰量の塩酸を加えると，①式の平衡は左辺へ移動してさらにAgClが沈殿し，$[Ag^+]$ は著しく小さくなる。このことを［イ］といい，過剰量の Cl^- を含む水溶液中では Ag^+ はほぼ完全にAgClとして沈殿している。

次に，上記の(c)0.20 mol/Lの塩酸1.0 mLを加えた $Cu(NO_3)_2$ と $Zn(NO_3)_2$ の入った試験管に硫化水素 H_2S を十分に通じると，$Cu(NO_3)_2$ の入った試験管には［ウ］色のCuSの沈殿を生じた。この場合も，CuS(固)と電離した Cu^{2+} と S^{2-} との間に①式と同様な電離平衡が成り立ち，その平衡定数 K_{CuS} は③式で表される。

$$K_{CuS} = [Cu^{2+}][S^{2-}] \quad \cdots\cdots ③$$

また，H_2S については水溶液中で④式のような電離平衡が成り立ち，その平衡定数は⑤式で表される。

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-} \quad \cdots\cdots ④ \qquad K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \quad \cdots\cdots ⑤$$

酸性の溶液では $[S^{2-}]$ は小さいので，硫化物の［ア］が小さい Cu^{2+} しか沈殿せず，［ア］の大きい(d)Zn^{2+} はもっと $[S^{2-}]$ が大きい条件でしか沈殿しない。

問１　［ア］～［ウ］にあてはまる適切な語句を記せ。

問２　下線部(a)について，0.20 mol/L の $AgNO_3$ 水溶液1.0 mLに0.20 mol/Lの塩酸1.0 mLを加え，よく振り混ぜたとき，沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。ただし，$K_{AgCl} = 2.0 \times 10^{-10}\,(mol/L)^2$ とし，AgClの溶解度は十分小さいものとする。

問３　下線部(b)に関連して，0.20 mol/L の $AgNO_3$ 水溶液1.0 mLに0.40 mol/Lの塩酸1.0 mLを加え，よく振り混ぜたとき，沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。

問4　下線部(c)について，0.20 mol/L の $Cu(NO_3)_2$ 水溶液 1.0 mL に 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL を加えた溶液に，H_2S を十分に通じたとき，沈殿せずに電離している Cu^{2+} と S^{2-} のモル濃度を計算せよ。ただし，$K_{CuS} = 6.5 \times 10^{-30}$ $(mol/L)^2$，$K_{H_2S} = 1.0 \times 10^{-21}$ $(mol/L)^2$，H_2S の飽和濃度 $[H_2S]$ を 0.10 mol/L とする。また，H_2S を十分に通じても溶液の pH や体積に変化はないものとする。

問5　下線部(d)について，0.10 mol/L の $Zn(NO_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分に通じたとき，溶液中に ZnS の沈殿を生じ始めるのに必要な S^{2-} のモル濃度と，そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。ただし，$K_{ZnS} = 2.0 \times 10^{-18}$ $(mol/L)^2$ とし，H_2S の電離によって生じた H^+ のモル濃度は無視できるものとする。

問6　0.10 mol/L の $Zn(NO_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分に通じたとき，最初に存在していた Zn^{2+} のちょうど 80 % が ZnS として沈殿した。そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。

第23講　確認テスト

1　次の文章を読み，問1～3に答えよ。ただし，$\sqrt{2}=1.4$，$\sqrt{3}=1.7$，$\sqrt{5}=2.2$とする。

硫化銅や硫化亜鉛はともに水に溶けにくい塩である。これらの飽和水溶液中では，次式の電離平衡が成り立っている。

$CuS \rightleftarrows Cu^{2+} + S^{2-}$　……(1)

$ZnS \rightleftarrows Zn^{2+} + S^{2-}$　……(2)

(1),(2)の溶解度積はそれぞれ$K_{sp1}=6.5\times10^{-30}(mol/L)^2$, $K_{sp2}=2.0\times10^{-18}(mol/L)^2$とする。これらのイオンを含む水溶液に硫化水素を通すと，硫化物が沈殿することがある。
硫化水素は水に溶解すると次のような電離平衡が成立する。

$H_2S \rightleftarrows 2H^{+} + S^{2-}$　……(3)

(3)の電離定数は，$K_a=1.0\times10^{-22}(mol/L)^2$である。なお，硫化水素を十分に吹き込んだときの$H_2S$の濃度は，水素イオン濃度に無関係で常に0.10 mol/Lとし，pHを変化させたときの水溶液の体積変化はないものとする。

問1　銅イオンと亜鉛イオンをそれぞれ0.01 mol/L含む混合溶液をpH2に保ちながら硫化水素を十分に吹き込んだ。このときに生じる沈殿物の色として，最も適切なものはどれか。

㋐　赤色　　㋑　白色　　㋒　黒色　　㋓　青色

問2　問1において硫化水素を十分に吹き込んだ後の溶液中の銅イオンの濃度(mol/L)として，最も近い値はどれか。

㋐　2.0×10^{-10}　　㋑　6.5×10^{-10}　　㋒　2.0×10^{-11}　　㋓　6.5×10^{-11}

問3　亜鉛イオンを0.01 mol/L含む水溶液に，硫化水素を十分に吹き込んだ。この水溶液のpHを変化させたとき，硫化亜鉛が沈殿しはじめる水素イオン濃度(mol/L)として，最も近い値はどれか。

㋐　2.2×10^{-8}　　㋑　5.0×10^{-8}　　㋒　2.2×10^{-4}　　㋓　5.0×10^{-4}

第23講　演習問題

3

1　38　　2　75　　3　75　　4　40　　5　30

4

問１　ア　溶解度積　　イ　共通イオン効果　　ウ　黒

問２　1.4×10^{-5} mol/L

問３　2.0×10^{-9} mol/L

問４　$[Cu^{2+}]$　6.5×10^{-10} mol/L　　$[S^{2-}]$　1.0×10^{-20} mol/L

問５　$[S^{2-}]$　2.0×10^{-17} mol/L　　$[H^{+}]$　2.2×10^{-3} mol/L

問６　1.0×10^{-3} mol/L

第23講　確認テスト

1　(1)　ウ　　(2)　エ　　(3)　ウ

【解説】

(1)　pH＝2のときの$[S^{2-}]$は

$$[S^{2-}]=\frac{K_a\cdot[H_2S]}{[H^+]^2}$$

$$=\frac{1.0\times10^{-22}\times0.10}{(1.0\times10^{-2})^2}$$

$$=1.0\times10^{-19}\text{mol/L}$$

よって金属イオン(Cu^{2+}，Zn^{2+})と硫化物イオンの積は

$$0.01\times1.0\times10^{-19}=1.0\times10^{-21}(\text{mol/L})^2$$

これはK_{sp1}を超えているのでCuSは沈殿するが，K_{sp2}は超えていないので，ZnSは沈殿しない。よって沈殿の色はCuSの黒

(2)　CuSは溶解平衡なので，

$$[Cu^{2+}]=\frac{K_{sp1}}{[S^{2-}]}$$

$$=\frac{6.5\times10^{-30}}{1.0\times10^{-19}}$$

$$=\boxed{6.5\times10^{-11}}\text{mol/L}$$

(3)　ZnSが溶解平衡になる瞬間なので

$$[S^{2-}]=\frac{K_{sp2}}{[Zn^{2+}]}$$

$$=\frac{2\times10^{-18}}{1.0\times10^{-2}}$$

$$=2.0\times10^{-16}$$

$$[H^+]^2=\frac{K_a\cdot[H_2S]}{[S^{2-}]}$$

$$=\frac{1.0\times10^{-22}\times0.10}{2.0\times10^{-16}}$$

$$=5.0\times10^{-8}(\text{mol/L})$$

よって，$[H^+]=\sqrt{5}\times10^{-4}$

$$=\boxed{2.2\times10^{-4}}\text{mol/L}$$